1.

Über einige Abkömmlinge des Cuminaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den angefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 6. Oktober 1892

von

ROBERT SEYBERTH

aus Wiesbaden.

Opponenten:

Herr cand. jur. Hans Quilitz.

Herr Dr. phil. Otto Witt.

Herr Dr. phil. Julius Wagner.

BERLIN 1892.

Druck von Martin Oldenbourg, Adlerstrafse 5.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Die vorliegende Untersuchung behandelt einige Abkömmlinge des Cuminaldehyds. Bevor ich die experimentellen Ergebnisse mitteile, will ich eine kurze Beschreibung des Cuminaldehyds und der wichtigsten Umwandlungsprodukte desselben voranschicken und daran einige Bemerkungen über die Natur der Propylgruppe in der Cuminreihe knüpfen.

Der Cuminaldehyd $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COH$ kommt in der Natur fertig gebildet vor. Er wurde im Jahre 1841 von Gerhardt und Cahours [1]) bei ihren Untersuchungen über ätherische Öle zuerst aufgefunden und ist später als Paraisopropylbenzaldehyd erkannt worden.

Genannte Forscher untersuchten das Römisch-Kümmelöl, das aus dem Samen des Cuminum cyminum durch Destillation mit Wasser in reicher Ausbeute gewonnen wird; sie erhielten jedoch als Destillationsprodukt keinen homogenen Körper, denn es wurde kein constanter Siedepunkt beobachtet. Das Produkt fing an bei 170° zu sieden, dann stieg das Thermometer rasch über 230°. Der bei 170° siedende Anteil erwies sich als ein Kohlenwasserstoff, nämlich Cymol $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CH_3$, welches Gerhardt und Cahours Cymen nannten. Der höher siedende Anteil bestand aus Cuminol oder Cuminaldehyd.

---

[1]) **Ann. Chem. Pharm. 38, 70.**

Derselbe kann nach Trapp[1]) auch aus dem flüchtigen Öle des Wasserschierlings, Cicuta virosa, gewonnen werden.

Zur Darstellung des Cuminaldehyds wird nach Bertagnini[2]) der höher siedende Anteil des Römisch-Kümmelöls, anstatt ihn durch Destillation abzuscheiden, wobei unter Sauerstoffaufnahme leicht Verharzung stattfindet, mit einer concentrierten Lösung von Natriumbisulfit ausgeschüttelt und so in die Verbindung von der Formel:

$$C_{10}H_{12}O\,Na\,H\,SO_3 + H_2O$$

übergeführt. Die krystallinische Masse wird nach eintägigem Stehen mit Äther gewaschen und dann, unter Erwärmen und unter Hinzufügen von Wasser mittelst kohlensaurem Natron zersetzt. Der sich als Öl abscheidende Aldehyd wird mit Wasserdampf, oder besser zur Vermeidung der Oxydation in einem Strom von Kohlensäure destilliert und getrocknet.

Auf diese Weise rein gewonnen stellt der Cuminaldehyd ein farbloses Öl dar, das stark nach Kümmel riecht und brennend schmeckt. Die Angaben über den Siedepunkt differieren nicht unbeträchtlich von einander. Richard Meyer gibt ihn in Übereinstimmung mit älteren Bestimmungen bei 704,5 mm Druck mit 228° und corr. 236,5° an. Lippmann und Strecker[3]) fanden dagegen 217° corr. 222°.

Der Cuminaldehyd zeigt die allgemeinen Eigenschaften der aromatischen Aldehyde. Er liefert mit alkoholischer

---

1) Ann. Chem. Pharm. 108, 386.
2) Ann. Chem. Pharm. 85, 275.
3) Ber. d. d. ch. Ges. XII, 76.

Kalilösung gleichzeitig Cuminsäure und Cuminalkohol[1]). Ferner erleidet er mit Alkohol und Cyankalium erhitzt die Benzoincondensation; so entsteht das Cuminoin[2])

$$C_6 H_4 \cdot C_3 H_7 \cdot CH \cdot OH \cdot CO \cdot C_3 H_7 \cdot C_6 H_4$$

durch Einwirkung von Phenylhydrazin erhielt Rudolf das Cuminhydrazon[3]):

$$C_6 H_4 \cdot C_3 H_7 \cdot CH : N_2 H \cdot C_6 H_5 \cdot$$

Trägt man in die ätherische Lösung von Cuminaldehyd Cyankalium ein, so bildet sich p-Propylphenylglycolsäure

$C_6 H_4 \cdot C_3 H_7 \cdot CH \cdot OH \cdot CO_2 H$[4]) ·

Wie bei dem Benzaldehyd ist die Perkin'sche Synthese ungesättigter aromatischer Säuren aus aromatischen Aldehyden und dem Natriumsalz einer Fettsäure auch auf den Cuminaldehyd angewandt worden. Perkin stellte so durch Erhitzen von Cuminaldehyd und Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid die Cumenylacrylsäure[5])

$$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_6 H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 H$$

mit Propionsäureanhydrid die Cumenylcrotonsäure[6])

$$C_6 H_4 \cdot C_3 H_7 \cdot CH : C \cdot CH_3 \cdot CO_2 H$$

mit Buttersäureanhydrid die Cumenylangelikasäure[7])

$C_6 H_4 \cdot C_3 H_7 \cdot CH : C \cdot C_2 H_5 \cdot CO_2 H$ dar.

---

1) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 112, 66.
2) Bäßler, Ber. d. d. ch. Ges. XIV, 324.
3) Ann. Chem. Pharm. 248, 100.
4) Raab, Ber. d. d. ch. Ges. VIII, 1148.
5) Journal of the chemical Society 31, 388.
6) Jahresberichte 1877, 791.
7) ibid.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Cuminol entsteht das Cumylidenchlorid[1])

$$C_6 H_4 C_3 H_7 \cdot CH Cl_2.$$

Dasselbe geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° in Cuminol über.

Mit Säureamiden condensiert sich der Cuminaldehyd unter Wasserabspaltung; so erhielt Raab[2]) das Cumylendiacetamid $C_9 H_{11} \cdot CH (NHC_2 H_3 O)_2$ und das Cumylendibenzamid $C_9 H_{11} \cdot CH (NH \cdot C_7 H_5 O)_2$ durch Erhitzen mit Acetamid bezw. Benzamid.

Von der grofsen Anzahl der Verbindungen des Cuminaldehyds bietet das durch Nitrieren desselben entstehende m-Nitrocuminol[3]) $C_6 H_3 \cdot NO_2 \cdot C_3 H_7 \cdot COH$ ein besonderes Interesse, weil es Widmann[4]) gelungen ist, aus letzterem das Thymol synthetisch darzustellen. Zu dem Ende hat er das Nitrocuminol durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Nitrocumylidenchlorid

$$C_6 H_3 \cdot C_3 H_7 \cdot NO_2 \cdot CHCl_2$$

und dieses durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in Cymidin $C_6 H_3 \cdot C_3 H_7 \cdot NH_2 \cdot CH_3$ übergeführt. Das Cymidin ergab dann durch Diazotierung und darauf folgende Zersetzung mit Wasser Thymol.

Bemerkenswert ist noch die Einwirkung von Ätzkali oder metallischem Kalium auf Cuminol; hierbei entsteht das Cuminolkalium $C_{11} H_{11} OK$[5]). Dieser Körper bildet

---

1) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 70, 44.
2) Ber. d. d. ch. Ges. VIII 1150.
3) Lippmann u. Strecker, Ber. d. d. ch. Ges. XII, 76.
4) Ber. d. d. ch. Ges. XV 166.
5) Gerhardt, Cahours loc. cit.

eine gelatinöse Masse, welche mit Wasser sofort in Ätzkali und Cuminalkohol zerfällt.

Der Cuminaldehyd nimmt leicht ein Atom Sauerstoff auf und geht in die Cuminsäure $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COOH$ über.

Bereits Gerhardt und Cahours fanden, dafs schon durch den Saurestoff der Luft eine feste Säure sich aus dem Römisch-Kümmelöl absetzt, die glatt auf verschiedene Weise aus dem Hauptbestandteil des Kümmelöls, aus dem Cuminol, erhalten wird und die sie deshalb Cuminsäure nannten.

Rascher als durch den Sauerstoff der Luft wird die Überführung des Cuminols in Cuminsäure bezw. deren Salze durch Alkalien bewirkt. Kocht man Cuminol mit Kalilauge oder besser noch, tropft man es auf schmelzendes Kaliumhydroxyd, so bildet sich augenblicklich unter Wasserstoffentwicklung cuminsaures Kalium[1]). Ferner entsteht die Cuminsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam aus der um zwei Wasserstoffatome ärmeren, ungesättigten p-Propenylbenzoësäure, die durch Kochen von p-Oxypropylbenzoësäure mit verdünnter Salzsäure gewonnen wird[2]).

Synthetisch ist die Cuminsäure aus Bromcumol durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure erhalten worden[3]).

Nach Genufs von Campher-Cymol fanden Nencki und Ziegler[4]) im Menschen- und Hundeharn Cuminsäure, was von v. Gerichten[5]) für den Menschenharn bestätigt wurde.

---

[1]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 92, 66.

[2]) R. Meyer u. Rosiki, Ann. Chem. Pharm. 219, 279.

[3]) R. Meyer, Journ. für pract. Chemie 34, 100.

[4]) Ber. d. d. ch. Ges. V, 749.

[5]) Ber. d. d. ch. Ges. XI, 369 Anm.

Zur Darstellung der Cuminsäure empfehlen Beilstein und Kupffer[1]) folgende Methode:

Man bringt einen Teil Ätzkali in einer eisernen Retorte zum Schmelzen und läfst einen Teil Römisch-Kümmelöl langsam zutropfen. Die Zersetzung ist beendet, wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, destilliert das unangegriffene Öl ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure. Die ausgeschiedene Säure wird in das Magnesium- oder Calicumsalz übergeführt und das durch Umkrystallisieren gereinigte Salz durch Salzsäure zerlegt.

In besserer Ausbeute erhielt R. Meyer[2]) die Cuminsäure durch Oxydation des Cuminols mittelst alkalischer Chamäleonlösung. Zu dem Ende werden 6 gr Cuminol mit 30 gr Natronlauge vermischt und dann allmählich 240 ccm einer Lösung von 10 gr Kaliumpergmanganat in 250 ccm Wasser hinzugefügt. Nach fünfstündigem Stehen in der Kälte wird die überschüssige Mangansäure durch Alkohol zerstört und die Säure durch Salzsäure gefällt. Durch Umkrsytallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man alsdann die Cuminsäure in prismatischen Tafeln, welche nach Persoz[3]) bei 115° schmelzen. Jacobson[4]) gibt den Schmelzpunkt bei 116,5° an.

Die Cuminsäure passiert unverändert den menschlichen Organismus[5]); sie verhält sich also anders als Ben-

---

1) Ann. Chem. Pharm. 170, 302.
2) Ann. Chem. Pharm. 219, 244.
3) Ann. Chem. Pharm. 44, 312.
4) Ber. d. d. ch. Ges. XII, 1516.
5) Ann. Chem. Pharm. 47, 197; 74, 342.

zoësäure[1]), Phenylessigsäure[2]) und p-Toluylsäure[3]), welche im Harn als substituierte Glycocolle, Hippursäure, Phenacetursäure und p-Tolursäure erscheinen.

Beim Glühen mit Kalk zerfällt die Cuminsäure in Kohlensäure und Cumol[4]).

Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird die Cuminsäure in Terephtalsäure verwandelt[5]). Hierdurch ist die Parastellung der Seitenketten in der Cuminsäure erwiesen, denn die Terephtalsäure enthält die Carboxylgruppen in Parastellung.

Es würde zu weit führen, auf die Beschreibung der zahlreichen Derivate der Cuminsäure einzugehen. Es mag hier nur die Cuminursäure d. i. die Glycocoll Cuminsäure $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \cdot O \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ kurz erwähnt werden.

Bereits 1858 stellte Cahours[6]) durch Einwirkung von Cumoylchlorid $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COCl$ auf Glycocollsilber die der Hippursäure und der p-Tolursäure homologe Cuminursäure dar. 1879 fand Jacobsen[7]), dafs nach Cymolfütterung im Harn eines Hundes Cuminursäure auftrat, während v. Gerichten sowohl als auch Nencki, wie oben erwähnt, nach Genufs von Cymol im Menschenharn Cuminsäure nachgewiesen hatten. Jacobsen constatierte die Identität der aus dem Hundeharn nach Cymolfütterung er-

---

1) Jahresberichte 22, 567.
2) Zeitschrift für physiolog. Chemie 7, 162.
3) Ann. Chem. Pharm. 98, 360.
4) Cahours loc. cit.
5) de la Rue u. H. Müller, Ann. Chem. Pharm. 121, 87.
6) Ann. Chem. Pharm. 109, 32.
7) Ber. d. d. ch. Ges. XII, 1517.

haltenen Cuminursäure mit dem durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Glycocollsilber entstehenden Körper.

Zur Gewinnung des Cuminalalkohols

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CH_2OH$$

wird ein Volumen Cuminol mit dem vier bis fünffachen Volumen einer alkoholischen Kalilösung (ein Teil Kali auf fünf Teile Alkohol) eine Stunde lang gekocht, aldann mit Wasser destilliert und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers läfst man den Rückstand ein bis zwei Tage unter häufigem Schütteln mit Natriumbisulfitlösung stehen. Alsdann fügt man Äther hinzu, wäscht die ätherische Lösung nach einander mit verdünnter Sodalösung, salzsäurehaltigem und reinem Wasser. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium giefst man durch ein trockenes Filter und destilliert[1]).

Der Cuminalkohol ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch; er siedet bei 242° (corr. 246,6°).

Erhitzt man Cuminalkohol am Rückflufskühler anhaltend mit Zinkstaub, so liefert er einen Kohlenwasserstoff, welcher identisch ist mit dem aus dem Römisch-Kümmelöl erhaltenen Cymol[2]).

Beim Kochen mit Mineralsubstanzen (Chlorzink, Borsäureanhydrid, Schwefelsäure) zerfällt der Cuminalkohol in Cuminäther[3]) und Wasser. Der Cuminäther

$$(C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CH_2)_2O$$

ist eine farblose Flüssigkeit von süfslichem Geruch. Gegen

---

1) Fileti, Gazz. chim. 14, 498.
2) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 192, 224.
3) Fileti loc. cit.

350° siedet er und zerfällt partiell im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2O = C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot C_3H_7 \cdot CH_3 \cdot$$

Es bildet sich also Cuminaldehyd und Cymol.

Durch die Untersuchungen von Gerhardt und Cahours war, wie oben erwähnt, bereits bekannt, dafs die Cuminsäure bei der Destillation mit Kalk Cumol

$$C_6H_5 \cdot C_3H_7$$

ergibt. Durch mehrere Synthesen hatte man nun erwiesen, dafs dieser Kohlenwasserstoff ein Isopropylderivat ist. Jacobsen[1]) hatte ihn nämlich aus Brombenzol, Isopropyljodid und Natrium, Gustavson[2]) aus Benzol, Isopropyl- oder normalem Propylbromid und Aluminiumbromid (siehe die Entdeckung Kekulé's und Schroetter's[3]), wonach das Normalpropylbromid durch Bromaluminium in Isopropylbromid übergeht) dargestellt. Die von Liebmann[4]) ausgeführte direkte Synthese eines mit dem Cuminsäure-Cumol identischen Kohlenwasserstoffs aus Benzalchlorid, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, und Zinkmethyl, hat den letzten Zweifel darüber, dafs im Cuminsäure-Cumol das Isopropylbenzol vorliegt, beseitigt. Demnach ist die Cuminsäure Isopropylbenzoësäure, was R. Meyer[5]) noch dadurch begründet, dafs die Cuminsäure

---

1) Ber. d. d. ch. Ges. VIII, 1260.
2) Ber. d. d. ch. Ges. XI, 1251.
3) Ber. d. d. ch. Ges. XII, 2280.
4) Ber. d. d. ch. Ges. XIII, 46.
5) Ber. d. d. ch. Ges. XI, 1285.

bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Oxyisopropylbenzoësäure übergeht. Schliefslich hatte derselbe Forscher sowohl die Cuminsäure als die Propylbenzoësäure durch Einwirkung von feuchter Kohlensäure auf p-Bromcumol, resp. p-Bromnormalpropylbenzol bei Gegenwart von Natrium synthetisch dargestellt und somit die Anwesenheit der Isopropylgruppe in der Cuminsäure zur Evidenz gebracht[1]).

Man hatte nun vielmals beobachtet, dafs einerseits Cymol aus Cuminolderivaten, andererseits Cuminsäurederivate aus Cymol erzeugt werden können. Auf solche Fälle ist im Vorhergehenden bereits hingewiesen worden. Es mag noch einmal daran erinnert werden, dafs Cymol beim Durchgang durch den Organismus in Cuminsäure bezw. Cuminursäure verwandelt wird und, dafs der Cuminalkohol durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in Cymol übergeht. Dasselbe Cymol ist ferner von Palernò und Spica[2]) durch Reduktion von Cumylchlorür — dargestellt durch Sättigung des Cuminalkohols mit Chlorwasserstoff — mit Zink und Salzsäure erhalten worden. Schliefslich machten Nencki und Ziegler[3]) die Beobachtung, dafs Cymol selbst bei Schütteln mit Natronlauge und Luft Cuminsäure gibt.

Aus diesen Thatsachen geht nun zur Genüge hervor, dafs ein genetischer Zusammenhang des Cymols mit Cuminsäure, resp. Cuminalkohol und Cuminaldehyd und demnach auch dem Cumol besteht.

Man sollte nun a priori annehmen, dafs auch in dem Cymol die Isopropylgruppe vorliege.

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. XV, 496, 698 u. 1903.

[2]) Jahresbericht 1879, 369.

[3]) Journ. f. pract. Chemie N. F. Bd. 23, 96.

Dem widersprechen jedoch die inzwischen bekannt gewordenen Thatsachen, nach welchen im Cymol die Normalpropylgruppe vorhanden sein sollte.

Nachdem man nämlich nach mannigfach wechselnden Ansichten und verschiedenen Angaben endlich völlig dargelegt hatte, dafs alle Cymole, aus verschiedenen natürlich vorkommenden Ölen, Campherarten und Terpenen erhalten, identisch sind, führte eine von Fittig, Schöffer und König[1]) ausgeführte Synthese zu dem Schlusse, dafs die Propylgruppe im Cymol normaler Struktur sei; diese Chemiker erhielten Cymol durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von p-Bromtoluol und normalem Propylbromid, eine Synthese, welche später von Fittica[2]) und Jacobsen[3]) bestätigt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Cymol zeigte genau den Siedepunkt, wie das natürlich vorkommende Cymol, woraus nach ihrer Ansicht hervorging, dafs die beiden Kohlenwasserstoffe identisch seien und dafs das natürliche Cymol somit normales Propyl enthalte.

Solange jedoch die Eigenschaften des p-Isopropyltoluols noch unbekannt waren, konnte es immerhin möglich sein, dafs dieser Kohlenwasserstoff sich von dem normalen p-Propyltoluol nur sehr wenig unterscheide und deshalb eine Verschiedenheit zwischen den beiden Verbindungen hätte übersehen werden können.

Diese Lücke in der Beweisführung beseitigte Jacobsen[4]), indem er aus p-Bromcumol, Jodmethyl und Natrium das Isocymol darstellte, dessen Eigenschaften nach den Ergeb-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 149, 334.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 172, 320.
[3]) Ber. d. d. ch. Ges. XI, 2049.
[4]) Ber. d. d. ch. Ges. XII, 430.

nissen seiner Untersuchung von denen des gewöhnlichen Cymols abwichen. Später wurden diese Angaben von R. Meyer und H. Boner[1]), welche die Versuche Jacobsens wiederholten, vollkommen bestätigt.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen war man gezwungen als constatiert anzusehen, dafs Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe stattfinden, wenn ein Cymolderivat in ein Cumolderivat übergeht oder umgekehrt.

Auf diesem Punkte befand sich die Frage, als Widmann durch seine Synthese des Thymols (s. Seite 8) sich veranlafst sah, darauf einzugehen.

Durch eine genaue Erwägung aller bis dahin bekannten Fälle solcher Umlagerungen kam er zu dem Schlufssatze[2]): »Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder eine Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese Einflufs aus, so dafs die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponiert«.

Bei näherer Prüfung dieser Folgerung stiefs er jedoch auf Widersprüche[3]). Der Satz erwies sich nämlich als vollkommen gültig, wenn Methyl in Carboxyl oder andere Gruppen in Methyl übergingen, nicht aber sobald andere Gruppen als Methyl zu Carboxyl oxydiert wurden.

Widmann sah sich daher zu einer Revision der zu grunde liegenden Untersuchungen über die Constitution der Propylgruppe im Cymol und in der Cuminsäure gezwungen

1) Ann. Chem. Pharm. 220, 25.
2) Ber. d. d. ch. Ges. XIX, 251.
3) Ber. d. d. ch. Ges. XXI, 224; XXII, 2273; XXIII, 3080,

und kam dabei zu dem überraschenden Resultat[1]), dafs die Angaben der früheren Forscher über das p-Metylpropylbenzol, aus p-Bromtoluol, normalem Propybromid und Natrium, ferner über das »Isocymol« Jacobsens aus p-Bromcumol und Jodmethyl, sowie endlich über das Cymol in wichtigen Punkten falsch sind.

Durch eine genaue Untersuchung der Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe bewies er, dafs das Cymol von dem p-Methylpropylbenzol verschieden ist und, dafs folglich Cymol nicht normales Propyl enthält und ferner dafs das p-Methylisopropylbenzol mit Cymol identisch ist. Demnach kann in dem Cymol nur die Isopropylgruppe enthalten sein.

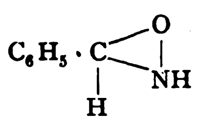
Alles räthselhafte fällt nun weg: die oben genannten Übergänge von Cymol- in Cumolderivate und umgekehrt gehen in normaler Weise vor sich.

---

1) Ber. d. d. ch. Ges. XXIV, 443.

Experimenteller Teil.

In letzter Zeit haben die Aldehyde eine besondere Bedeutung wegen der durch Einwirkung von Hydroxylamin aus ihnen entstehenden Aldoxime gewonnen. Letztere erleiden nämlich, wie Beckmann[1]) gefunden hat, durch Einwirkung von Säuren eine molekulare Umlagerung. Das flüssige α-Benzaldoxim, welches durch direkte Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehyd erhalten wird, verwandelt sich dabei in ein festes Produkt, das β-Benzaldoxim, welchemBeckmann die folgende Konstitution zuschreibt:



Es läge also hier eine Isomerie der Oximidogruppe vor. Den Beweis hierfür versuchte Beckmann in einer langen Reihe von Abhandlungen zu bringen.

Die Beckmann'sche Ansicht ist jedoch nicht ohne Widerspruch geblieben. A. Hantzsch und A. Werner[2]) sehen die Ursache dieser Isomerinfälle » in einer verschiedenen räumlichen Anordnung der an das Stickstoffatom gebundenen Gruppen in bezug auf dieses Atom selbst«.

---

1) Ber. d. d. ch. Ges. XIX, 988; XX, 1507, 2766.
2) Ber. d. d. ch. Ges. XXIII, 1243, 2322.

Demnach sind also die Aldoxime räumlich isomer, so dafs die OH-Gruppe in dem isomeren Benzaldoxim bald dem Phenylrest, bald dem Methinwasserstoff näher steht:

$$\begin{array}{r} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ HO \cdot N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \\ \qquad\ \| \\ \qquad\ N \cdot OH \end{array}$$

α-Verbindung $\qquad$ β-Verbindung.

Hantzsch[1]) hat für seine Ansicht in neuester Zeit starke Beweise gebracht, und ist wohl kaum noch Zweifel über die Richtigkeit derselben vorhanden.

Beide Aldoxime bilden nämlich entsprechende Acetylderivate, denen Hautzsch folgende Formeln gibt:

$$\begin{array}{r} C_6H_5CH \\ \| \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \\ \qquad\ \| \\ \qquad\ N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \ . \end{array}$$

Dieselben werden nun durch Alkalien zu den Oximen verseift. Durch Alkalicarbonate in wässeriger Lösung zerfallen die β-Acetylverbindungen, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch bei ganz gelindem Erhitzen vollständig in Essigsäure und Nitrile:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH \\ \| \\ NO \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ COOCH_3 \end{array} ,$$

während die α-Acetylderivate viel beständiger sind, sie liefern unter denselben Bedingungen kein Nitril, sondern gehen durch Alkalicarbonate nur etwas langsamer als durch freie Alkalien in die α-Aldoxime über:

---

[2]) Ber. d. d. ch. Ges. XXIV, 16.

$$\begin{array}{r} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ CH_3\cdot CO\cdot ON \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} C_6H_5\cdot CH \\ \| \\ HON \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} .$$

Diese Reaktionen sprechen zu gunsten der räumlich gedachten Formeln.

Bezüglich der Nomenklatur der stereoisomeren Aldoxime macht nun Hantzsch[1]) den Vorschlag, Bezeichnungen an die Stelle der alten zu setzen, »welche zugleich eine gewisse Vorstellung über die räumliche Lagerung der Atome in der betreffenden Verbindung erwecken«, und hat, sich der griechischen Verhältniswörter »Syn« und »Anti« bedienend, die Bezeichnungen so gewählt, »dafs das betreffende Stereoisomere mit Nachbarstellung dieser intramolekular reagierenden Radikale zu einer Syn-Verbindung, das entgegengesetzt Isomere also zu einer Anti-Verbindung wird«.

Es müssen demnach allgemein die nitrilbildenden sog. β-Aldoxime wegen der räumlichen Nachbarstellung des Aldehydwasserstoffs und des Oximhydroxyls als Synaldoxime und die sog. α-Aldoxime als Antialdoxime bezeichnet werden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Tiemann habe ich es nun unternommen, die stereoisomeren Cuminaldoxime zu charakterisieren und einige neue Derivate des Cuminaldehyds darzustellen.

Die raumisomeren Cuminaldoxime.

Von Westenberger[2]) war die Einwirkung äquivalenter Mengen Hydroxylamin auf Cuminaldehyd untersucht und

---

1) Ber. d. d. ch. Ges. XXIV, 3481.
2) Ber. d. d. ch. Ges. XVI, 2992.

das Cuminaldoxim erhalten worden. Diese Methode ergab jedoch keine befriedigende Ausbeute. Ich habe den Versuch wiederholt und dabei folgendes beobachtet: Bei Anwendung der doppelten Menge Hydroxylamin, einem Überschufs von kohlensaurem Natron und Zusatz von soviel absolutem Alkohol, bis beim Schütteln eine homogene Flüssigkeit entsteht, wird nach zweitägigem Stehen das Oxim in theoretischer Ausbeute gewonnen. Der überschüssige Alkohol wird auf dem Wasserbade verjagt; dabei scheidet sich ein dickes Öl aus, welches bald nach dem Erkalten fest wird. Um von anorganischen Substanzen zu trennen, wird die Masse mehrmals mit Wasser ausgewaschen und mit absolutem Alkohol aufgenommen, nach dessen Verdunsten gut ausgebildete Krystalle zurückbleiben.

Das Aldoxim ist in allen Lösungsmitteln löslich, ausgenommen in Wasser; in Ligroin ist es schwer löslich.

Zur weiteren Reinigung wird das Aldoxim aus heifsem Wasser umkrystallisiert; man bekommt so ziemlich gut ausgebildete, farnkrautartig gruppierte Nadeln, welche bei 53⁰ schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2385 gr Substanz ergaben 0,6431 gr Kohlensäure und 0,1719 gr Wasser.

II. 0,1985 gr Substanz lieferten bei 757 mm Barometerstand und bei 20⁰ Celsius 15,2 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{10}	=	120	73,62 %	73,54 %	—.
H_{13}	=	13	7,98 »	8,01 »	—
N	=	14	8,59 »	—	8,78 %
O	=	16	9,81 »	—	—
		163	100,00 %.		

Nach der von Hantzsch aufgefundenen Methode zur Configurationsbestimmung der Aldoxime gehört das vorliegende Cuminaldoxim der α-Reihe an; in Acetanhydrid gelöst, mit Eiswasser geschüttelt, bildet es nämlich das beim Erwärmen mit Natronlauge lösliche Acetylderivat des Oxims. Demnach hat das Oxim die Formel:

$$\begin{array}{r} C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CH \\ \| \\ HO \cdot N \end{array}$$

und ist nach dem von Hantzsch gemachten Vorschlag zur Nomenklatur stereoisomerer Aldoxime als Cuminantialdoxim zu bezeichnen.

Durch Überführen des α-Cuminaldoxims in das Chlorhydrat mittelst trockener Salzsäure erfolgt die Umlagerung in die β-Verbindung.

Leitet man in die absolut ätherische Lösung des α-Oxims gut getrocknetes Salzsäuregas unter Schütteln und guter Kühlung, so fällt das Chlorhydrat des β-Oxims als weisse krystallinische Masse aus, welche an der Luft sich gelb färbt, Salzsäure abgibt und Wasserdämpfe anzieht. Man saugt den Krystallbrei schnell ab, wäscht mit absolutem Äther nach und trägt in kleinen Portionen die Masse in Äther ein, welcher in einem Scheidetrichter über concentrierte Sodalösung geschichtet ist. Man schüttelt rasch um und bewirkt so die Umsetzung. Nach schnellem Abdunsten des Äthers hinterbleibt die β-Verbindung als weifse körnige Masse in theoretischer Ausbeute. Um das Produkt von den letzten Spuren fremder Substanzen zu befreien, wird mit wenig kaltem Benzol gewaschen.

Durch Umkrystallisieren aus wenig heifsem Benzol oder heifsem verdünntem Alkohol erhält man das β-Cuminaldoxim in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 113°.

Die Substanz ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Die Resultate der Verbrennung waren folgende:

I. 0,243 gr Substanz ergaben 0,6548 gr Kohlensäure und 0,1178 gr Wasser.

II. 0,256 gr Substanz lieferte bei 751 mm Barometerstand und bei 19° Celsius 20 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{10}	=	120	73,62%	73,50%	—
H_{13}	=	13	7,98 »	8,13 »	—
N	=	14	8,59 »	—	8,90%
O	=	16	9,81 »	—	—
		163	100,00%.		

Um zu zeigen, dafs die beiden Oxime thatsächlich isomer und nicht polymer sind, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der von Beckmann ausgearbeiteten Methode der Siedepunktserhöhung vorgenommen.

Die Resultate waren folgende:

I. Bestimmung des bei 53° schmelzenden α-Oxims:

In 6,73 gr Äther gelöstes Oxim	Beobachtete Erhöhung	Nach $Mg = \frac{KP}{E}$ berechnetes Molekulargewicht
0,1147	0,227°	158,4
0,3301	0,650°	159,2
0,5645	1,111°	159,3 .

II. Bestimmung des bei 113° schmelzenden β-Oxims:

In 8,18 gr Äther gelöstes Oxim	Beobachtete Erhöhung	Nach $Mg = \frac{KP}{E}$ berechnetes Molekulargewicht
0,1442	0,232°	164,7
0,3425	0,560°	164,4
0,5300	0,861°	165,5
0,6657	1,084°	165,0 .

Das Molekulargewieht beider Oxime ist also zweifellos gleich und entspricht dem für das Cuminaldoxim berechneten 163.

Nach der oben erwähnten Methode zur Configurationsbestimmung raumisomerer Aldoxime entsteht aus dem bei 113° schmelzenden Oxim durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid das in Natronlauge nicht lösliche Nitril. Das Oxim gehört also der β-Reihe an und hat die Formel

$$\begin{array}{r} C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot CH \\ \| \quad\quad \\ N \cdot OH \end{array} .$$

Nach Hantzsch's Nomenklatur ist das β-Cuminaldoxim als Cuminsynaldoxim zu bezeichnen.

Das β-Cuminaldoxim ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig. Mit Alkohol kann es lange zusammenstehen, ohne dafs eine Veränderung eintritt. Beim Erwärmen auf 50°—60° lagert es sich allmählich in die α-Verbindung um. Als ein Präparat bei dieser Temperatur zum Trocknen hingestellt wurde, war es nach zwei Stunden teilweise, nach drei Stunden ganz geschmolzen, also in die α-Verbindung übergegangen. Eine direkte Umlagerung des α-Oxims in das β-Oxim wurde nicht beobachtet.

Entgegen den meisten der übrigen bereits dargestellten aromatischen Aldoximen geht das α-Cuminaldoxim unter

Wasserabspaltung mittelst Essigsäureanhydrid in der Hitze ziemlich leicht in das Cumonitril über. Schon beim Erhitzen während einiger Minuten tritt stürmische Reaktion ein.

Cumonitril.

$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \equiv N \cdot$

Zur Darstellung gröfserer Mengen des Nitrils wird das α-Cuminaldoxim in der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid gelöst und alsdann am Rückflufskühler circa fünf Minuten erwärmt bis stürmische Reaktion eintritt und die Flüssigkeit sich dunkler färbt. Nach dem Erkalten wird zur Abstumpfung der Essigsäure unter Umschütteln Sodalösung bis zur schwachalkalischen Reaktion hinzugefügt. Das entstandene Öl wird mit Äther aufgenommen über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Das bei 239° siedende Öl ist reines Cumonitril, die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Die gleiche Ausbeute an Nitril liefert das β-Cuminaldoxim.

Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Aldoxim bildet sich schon in der Kälte unter starker Erwärmung das Nitril, jedoch in geringerer Ausbeute.

Eine kleine Menge des Nitrils entsteht auch beim destillieren von Cuminsäure mit Rhodanblei

Das Nitril ist ein aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Öl, welches in Wasser wenig, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Äther löslich ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,203 gr Substanz ergaben 0,615 gr Kohlensäure und 0,1453 gr Wasser.

II. 0,147 gr Substanz lieferten bei 760,3 mm Barometerstand und bei 24,5° Celsius 13 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{10}	=	120	82,76%	82,61%	—
H_{11}	=	11	7,59 »	7,59 »	—
N	=	14	9,65 »	—	9,72%
		145	100,00%.		

Cumenylamidoxim.

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases}.$$

Zur Darstellung des Cumenylamidoxims wird einer alkoholischen Lösung von Cumonitril und der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat die entsprechende Menge Natriumcarbonat in möglichst concentrierter wässeriger Lösung zugesetzt. Alsdann wird unter Umschütteln soviel absoluter Alkohol bezüglich Wasser hinzugegeben, bis eine klare homogene Flüssigkeit entsteht. Nach achtstündigem Digerieren derselben in Druckflaschen verschwindet der Geruch nach Cumonitril. Auf dem Wasserbade wird nun der Alkohol bis zur eintretenden Trübung abgedampft. Beim Erkalten scheidet sich, wenn reines Nitril zur Anwendung gekommen war, das Cumenylamidoxim in zwei bis drei Centimeter langen, flachen, schräg abgeschnittenen Prismen aus. Ist das Nitril nicht rein gewesen, so entsteht eine dicke Ölschicht, die bald zu einem dunkelgefärbten Krystallkuchen erstarrt. Aus der Auflösung in Benzol wir die Verbindung durch Ligroin in schönen, weifsen Nadeln gefällt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 94°.

Bei Anwendung reinen Nitrils wird fast genau die durch die Theorie angezeigte Ausbeute erhalten.

Das Cumenylamidoxim ist leicht löslich in Alkohol,

Äther, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

Mit Eisenchlorid gibt es die bekannte rote Färbung, mit Fehling'scher Lösung den für die meisten Amidoxime charakteristischen, schmutzig grünen Niederschlag.

Die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und ergab folgende Zahlen:

I. 0,1697 gr Substanz ergaben 0,4194 gr Kohlensäure und 0,1192 gr Wasser.

II. 0,169 gr Substanz lieferten bei 765,5 mm Barometerstand und bei 22° Celsius 23, 5 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{10}	=	120	67,42%	67,43%	—
H_{14}	=	14	7,86 »	7,80 »	—
N_2	=	28	15,73 »	—	15,99%
O	=	16	8,99 »	—	—
		178	100,00%.		

Das Cumenylamidoxim verbindet sich mit einem Molekül Salzsäure. Leitet man in die ätherische Lösung des Cumenylamidoxims trockenes Salzsäuregas ein, so fällt das Chlorhydrat des Amidoxims als weifse, krystallinische Masse aus, die sich an der Luft zuerst rötlich und dann graugrün färbt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Salz in wohlausgebildeten miteinander verwachsenen, spitzen Prismen vom Schmelzpunkt 202°.

Analyse:

0,343 gr Substanz ergaben 0,232 Chlorsilber.

Berechnet für $C_{10} \cdot H_{14}N_2OCl$:	Gefunden:
Cl = 17,01%	16,73%.

Die grofse Leichtigkeit, mit welcher die Umwandlung der *α*-Aldoxime in die *β*-Aldoxime unter dem Einflufs von Salzsäure stattfindet, läfst es als möglich erscheinen, dafs auch bei den Amidoximen eine Umlagerung der Oximidogruppe herbeigeführt werden könnte. Jedoch wurde aus frisch bereitetem salzsauren Cumenylamidoxim mittelst kohlensaurem Natron die freie Base ganz unverändert zurückerhalten.

Cumenylamidoximbenzyläther.

$$C_6H_4\ C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} .$$

Beim Digerieren äquivalenter Mengen Cumenylamidoxim, Benzylchlorid und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung entsteht ein beim Abdunsten des Alkohols zurückbleibendes Öl, welches mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen, nach Verdunsten des Lösungsmittels unter der Luftpumpe erstarrt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 77°. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich dagegen in Wasser und Ligroin.

Die Resultate der Elementaranalyse sind folgende:

I. 0,1882 gr Substanz ergeben 0,5262 gr Kohlensäure und 0,1283 gr Wasser.

II. 0,1998 gr Substanz lieferten bei 754 mm Barometerstand und bei 25° Celsius 19 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{17}	=	204	76,12%	76,25%	—
H_{20}	=	20	7,46 »	7,58 »	—
N_2	=	28	10,45 »	—	10,59%
O	=	16	5,97 »	—	—
		268	100,00%.		

Der Wasserstoff der Oximidogruppe des Cumenylamidoxims kann auch durch Säureradikale ersetzt werden. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cumenylamidoxim entsteht das

Acetylcumenylamidoxim.

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NO \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} .$$

Zur Darstellung dieses Körpers wird das Amidoxim mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid zusammengebracht, in welchem es sich unter Selbsterwärmung auflöst, um alsdann zu einem festen Brei zu erstarren. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 - CO \diagdown \\ CH_3 - CO \diagup \end{matrix} O$$

$$= C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NO \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + CH_3COOH \cdot$$

Man zerreibt alsdann die Masse, neutralisiert die bei der Reaktion entstandene Essigsäure durch Natriumcarbonat und saugt den Rückstand ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird das Acetylprodukt in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124° erhalten.

Der Körper ist löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform; fast unlöslich ist er in Ligroin.

Die Zahlen, welche die Analyse ergab, waren folgende:

I. 0,2361 gr Substanz ergaben 0,5698 gr Kohlensäure und 0,1555 gr Wasser.

II. 0,3260 gr Substanz lieferten bei 745 mm Barometerstand und 14,5° Celsius 36,5 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{12}	=	144	65,45%	65,81%	—
H_{16}	=	16	7,27 »	7,32 »	—
N_2	=	28	12,73 »	—	12,92%
O_2	=	32	14,55 »	—	—
		220	100,00%.		

Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, gehen die Säurederivate der meisten Amidoxime beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge unter Wasserabspaltung und Ringschliefsung leicht in die entsprechenden Azoxime über. Jedoch sowohl beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, als auch beim Erhitzen mit Wasser unter Druck ging bei dem Acetylderivat des Cumenylamidoxims die gewünschte Reaktion nur sehr schwer von statten, und hatten sich trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen immer nur sehr geringe Mengen des Azoxims gebildet.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid war die Ausbeute besser.

Cumenylazoximäthenyl.

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow \end{matrix} C \cdot CH_3 \cdot$$

Acetylcumenylamidoxim oder auch direkt Cumenylamidoxim wird mit einem Überschufs von Essigsäureanhydrid wenige Minuten am Rückflufskühler zum schwachen Sieden erhitzt. Alsdann giefst man die Reaktionsflüssigkeit in Sodalösung, wobei sich ein Öl ausscheidet, das nach mehreren Stunden erstarrt. Es wird durch Lösen in Benzol und Füllen mit Ligroin gereinigt. Aus heifsem, mäfsig verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper in feinen weifsen Nädelchen, die bei 33° schmelzen.

Das Cumenylazoximäthenyl ist ein sehr beständiger Körper; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Leicht löslich ist es in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2097 gr Substanz ergaben 0,5474 gr Kohlensäure und 0,1366 gr Wasser.

II. 0,209 gr Substanz lieferten bei 760 mm Barometerstand und bei 21,5° Celsius 25,5 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{12}	=	144	71,29%	71,20%	—
H_{14}	=	14	6,93 »	7,28 »	—
N_2	=	28	13,86 »	—	13,92%
O	=	16	7,92 »	—	—
		202	100,00%.		

Benzoylcumenylamidoxim

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NO \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$$

wurde erhalten durch allmähliches Eintragen von Benzoylchlorid in eine Auflösung von Cumenylamidoxin in der berechneten Menge Natronlauge. Die Reaktion tritt bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Erwärmung ein; sie verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow NH_2 \end{matrix} + C_6H_5CO \cdot Cl + NaOH$$

$$= C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NO \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \searrow NH_2 \end{matrix} + NaCl + H_2O \cdot$$

Jeder einfallende Tropfen Benzoylchlorid erzeugt einen weifsen, körnigen Niederschlag, der sich zusammenballt und fest an die Wandung des Gefäfses anlagert. Die Flüssigkeit wird solange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Alsdann wäscht man den Niederschlag mit Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr gibt und entfernt das anhaftende Benzoylchlorid bezw. die daraus entstandene Benzoësäure durch verdünntes Ammoniak.

Das Benzoylcumenylamidoxim löst sich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform; von Ligroin wird es fast garnicht aufgenommen.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem heifsem Alkohol erhält man den Körper in weifsen Nadeln, welche bei 163° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1958 gr Substanz ergaben 0,5191 gr Kohlensäure und 0,1132 gr Wasser.

II. 0, 3555 gr Substanz lieferten bei 742 mm Barometerstand und bei 14° Celsius 30,5 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{17}	=	204	72,34%	72,32%	—
H_{18}	=	18	6,38 »	6,43 »	—
N_2	=	28	9,93 »	—	9,89%
O_2	=	32	11,35 »	—	—
		282	100,00%.		

Nach den Erfahrungen, die bei dem Acetycumenylamidoxim gemacht waren, schien es nicht wahrscheinlich, dafs das Benzoylcumenylamidoxim mit Wasser oder Natronlauge leicht in das entsprechende Azoxim übergehen würde. In der That war auch hier bei Anwendung dieser Methode die Ausbeute an Azoxim nur sehr gering. Das

Cumenylazoximbenzenyl

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!= NO \diagdown}{\diagdown N =\!\!\!\diagup} C \cdot C_6H_5$$

wird aber durch Erhitzen des benzoylierten Cumenylamidoxims über dessen Schmelzpunkt in guter Ausbeute erhalten. Das Reaktionsprodukt bildet eine braune Masse. Durch Waschen mit Ligroin, Behandeln mit verdünnten Säuren und Alkalien gereinigt, krystallisiert der Körper aus heifser alkoholischer Lösung beim Erkalten in wohlausgebildeten gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 64°; sie sind in Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin nicht löslich Mit Wasser ist das Azoxim schwerer flüchtig.

Die Analyse bestätigte, dafs der gesuchte Körper vorlag und er gab folgende Zahlen:

I. 0,2845 gr Substanz ergaben 0,8074 gr Kohlensäure und 0,1595 gr Wasser.

II. 0,2195 gr Substanz lieferten. bei 756 mm Barometerstand und bei 22° Celsius 20,5 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{17}	=	204	77,27 %	77,38 %	—
H_{16}	=	16	6,06 »	6,23 »	—
N_2	=	28	10,61 »	—	10,60 %
O	=	16	6,06 »	—	—
		264	100,00 %.		

Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Cumenylamidoxim.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Cumenylamidoxim wird der Wasserstoff der Oximidogruppe des Amidoxims durch die Gruppe $CO_2 \cdot C_2H_5$ ersetzt; es bildet sich der

Cumenylamidoximkohlensäureäthyläther

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \searrow NH_2 \end{matrix} .$$

Dieser Körper entsteht, wenn man in die ätherische Lösung von zwei Molekülen Cumenylamidoxim unter Umschütteln ein Molekül Chlorkohlensäureäthyläther tropfen

läfst. Es findet sogleich eine Abscheidung von Cumenylamidoximchlorhydrat statt und in der Lösung bleibt der obengenannte Körper. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2C_{10}H_{14}N_2O + ClCO_2C_2H_5$$
$$= C_{10}H_{13}N_2O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_{10}H_{14}N_2OHCl \cdot$$

Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Äthers hinterbleibt der Cumenylkohlensäureäthyläther als weifse krystallinische Masse. Durch Aufnehmen in viel kaltem Alkohol und Wasserzusatz bis zur starken Trübung erhält man ihn in weifsen glänzenden Schuppen. Dieselben sind löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in heifsem Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

Der Körper reagiert neutral und verhält sich gegen Säuren und Alkalien indifferent.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2210 gr Substanz ergaben 0,5054 gr Kohlensäure und 0,1474 gr Wasser.

II. 0,2590 gr Substanz lieferten bei 739 mm Barometerstand und bei 18,5° Celsius 26,5 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden:	
				I.	II.
C_{13}	=	156	62,4%	62,35%	—
H_{18}	=	18	7,2 »	7,42 »	—
N_2	=	28	11,2 »	—	11,51%
O_3	=	48	19,2 »	—	—
		250	100,0%.		

Der Cumenylamidoximkohlensäureäthyläther ist eine sehr unbeständige Verbindung, weshalb jede Temperatur-

erhöhung bei seiner Darstellung zu vermeiden ist. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Natronlauge spaltet derselbe Alkohol ab und geht in eine sehr beständige Substanz über, welche saure Eigenschaften hat:

Cumenylimidoximcarbonyl

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\diagup N \cdot O \diagdown}{\diagdown NH \diagup} CO \cdot$$

Dieser Körper entsteht auch unter Alkoholabspaltung, wenn man Cumenylamidoximkohlensäureäthyläther über seinen Schmelzpunkt erhitzt oder bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf das Cumenylamidoxim in der Hitze. Letzterenfalls geht die Einwirkung nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_9H_{11} \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\diagup NOH}{\diagdown NH_2} + CO \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown O \cdot C_2H_5}$$

$$= C_9H_{11} \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\diagup NOH}{\diagdown NH_2HCl} + C_9H_{11} C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\diagup NO \diagdown}{\diagdown NH \diagup} CO + C_2H_5OH \cdot$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Cumenylamidoxim mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthyläther bis zur vollkommenen Lösung auf dem Wasserbade digeriert. Alsdann verdampft man den überschüssigen Chlorkohlensäureäthyläther und kocht die zurückbleibende zähe Masse mit verdünnter Natronlauge aus. Aus dem Filtrat wird durch Übersättigen mit Salzsäure das Cumenylimidoximcarbonyl in Form eines flockigen, gelb gefärbten Niederschlags erhalten. Zur Reinigung wird der Körper aus heifsem Benzol umkrystallisiert; analysenrein erhält man ihn durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln, welche bei 194^{0} schmelzen.

Das Cumenylimidoximcarbonyl ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasses. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer. Von Äther, Aceton, Alkohol und Chloroform wird es leicht, schwerer von kaltem Benzol aufgenommen. Die Verbindung löst sich leicht in Ammoniak, etwas schwerer in Kali und Natronlauge. Durch Bleiacetat wird ein weifses Bleisalz, durch Kupfersulfat ein azurblaues Kupfersalz aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes abgeschieden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2101 gr Substanz ergaben 0,4894 gr Kohlensäure und 0,1172 gr Wasser.

II. 0,2041 gr Substanz lieferten bei 761 mm Barometerstand und 18° Celsius 25 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden:	
				I.	II.
C_{11}	=	132	64,71%	63,59%	—
H_{12}	=	12	5,88 »	6,19 »	—
N_2	=	28	13,72 »	—	13,90%
O_2	=	32	15,69 »	—	—
		204	100,00%.		

Cumenyluramidoxim.

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH \cdot CONH_2 \end{matrix}.$$

Vermischt man äquivalente Mengen von salzsaurem Cumenylamidoxim und Kaliumcyanat, beide in concentrierten, wässerigen Lösungen, so erhält man sofort einen dicken, weifsen Krystallbrei obiger Verbindung. Man sam-

melt die erhaltenen Krystalle auf einem Filter und wäscht, um das entstandene Chlorkalium zu entfernen wiederholt mit kaltem Wasser.

Aus heifsem Benzol krystallisiert der neue Körper in wavellitartig gruppierten, glänzenden Nädelchen. Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn analysenrein. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°.

Das Cumenyluramidoxim ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroin und Wasser. Bei anhaltendem Erhitzen des Körpers mit Wasser tritt eine tiefgehende Zersetzung ein, die durch eine intensive Rotfärbung angezeigt wird. Von verdünnter Natronlauge wird der Körper schwer aufgenommen; concentrierte Salzsäure löst ihn schon in der Kälte.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1935 gr Substanz ergaben 0,4222 gr Kohlensäure und 0,1214 gr Wasser.

II. 0,2717 gr Substanz lieferten bei 764 mm Barometerstand und 21,5° Celsius 45,5 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden:	
				I.	II.
C_{11}	=	132	59,73%	59,43%	—
H_{15}	=	15	6,79 »	6,97 »	—
N_3	=	42	19,00 »	—	19,22%
O_2	=	32	14,48 »	—	—
		221	100,00%.		

Durch Einwirkung von Carbanil auf Cumenylamidoxim entsteht das phenylierte Uramidoxim, das:

Cumenylphenyluramidoxim.

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Zur Darstellung wird das Cumenylamidoxim mit einem geringen Überschufs von Carbanil unter Erwärmen gut durchgemengt; nach kurzer Zeit entsteht ein rötlichgelbgefärbter Krystallbrei. Er wird, nach dem Erkalten aus Alkohol umkrystallisiert, in feinen, weifsen Nadeln erhalten, die bei 123° schmelzen. Das Cumenylphenyluramidoxim ist löslich in Äther, Alhohol, Benzol und Chloroform, in Ligroin löst es sich schwer, in Wasser fast garnicht.

Von Salzsäure und Alkalilauge wird der Körper nur wenig aufgenommen.

Nachstehend die Resultate der Elementaranalyse:

I. 0,2670 gr Substanz ergaben 0,6724 gr Kohlensäure und 0,1564 gr Wasser.

II. 0,1785 gr Substanz lieferten bei 749,5 mm Barometerstand und bei 21° Celsius 22,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:				Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_{17}	=	204	68,69%	68,68%	—
H_{19}	=	19	6,39 »	6,52 »	—
N_3	=	42	14,14 »	—	14,22%
O_2	=	32	10,78 »	—	—
		297	100,00%.		

Einwirkung von Phenylsenföl auf Cumenylamidoxim.

Cumenylphenylthiouramidoxim.

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{cases} = NOH \\ - NH\,CS\,NH\,C_6H_5 \end{cases} .$$

Dieser Körper wird erhalten, wenn man eine Auflösung von gutgetrocknetem Cumenylamidoxim in Chloroform mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl zwei bis drei Stunden am Rückflufskühler gelinde erhitzt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wird der gelbe Rückstand mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des unveränderten Amidoxims behandelt und aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Die bei beginnendem Erkalten ausfallenden Krystalle bestehen aus Cumenylphenylthiouramidoxim. Nach wiederholtem Umkrystallisieren schmilzt der Körper constant bei 164°. Er bildet schwach gelbgefärbte Nädelchen, welche in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton löslich sind. Die Substanz zeigt ein ziemlich indifferentes chemisches Verhalten; sie wird nur schwierig von Säuren, etwas leichter von Alkalien aufgenommen.

Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

I. 0,2896 gr Substanz ergaben 0,6937 gr Kohlensäure und 0,1624 gr Wasser.

II. 0,1904 gr Substanz lieferten bei 758,5 mm Barometerstand und bei 17° Celsius 22,3 ccm Stickstoff.

III. 0,1939 gr Snbstanz lieferten 0,1433 gr Bariumsulfat.

		Berechnet:		Gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{17}	=	204	65,18%	65,33%	—	—
H_{19}	=	19	6,07 »	6,22 »	—	—
N_3	=	42	13,42 »	—	13,62%	—
O	=	16	5,11 »	—	—	—
S	=	32	10,22 »	—	—	10,16%
		313	100,00%.			

Cumenylazosulfimcarboanilid.

$$C_6H_4\ C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!= NS \diagdown \\ \diagdown N = \diagup \end{matrix} C \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot$$

Ein Molekül Cumenylamidoxim in Chloroform gelöst wird mit zwei Molekülen Phenylsenföl während 15—20 Stunden am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt. Nach etwa einer Stunde macht sich eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar, welche jedoch nach circa 15 Stunden nachläfst. Beim Erkalten und Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein Körper, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol gereinigt wird; die zuerst ausfallenden Krystalle werden abfiltriert, da sie meistens aus Cumenylphenylthiouramidoxim und Umsetzungsprodukten von Senföl und Wasser bestehen. Durch mehrmalige geteilte Krystallisation erhält man das Cumenylazosulfimcarboanilid in weifsen Blättchen oder Nadeln, je nachdem es langsam oder schnell ausgefallen ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 147°.

Der Körper wird leicht von Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig aufgenommen. In Ligroin ist derselbe fast unlöslich. Von concentrierten Säuren wird er

leicht aufgenommen, von Alkalien jedoch nur schwer; er ist demnach mehr basischer als saurer Natur.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1969 gr Substanz ergaben 0,5008 gr Kohlensäure und 0,1046 gr Wasser.

II. 0,1890 gr Substanz lieferten bei 763 mm Barometerstand und 23° Celsius 24 ccm Stickstoff.

III. 0,2033 gr Substanz lieferten 0,1650 gr Bariumsulfat.

Berechnet:				Gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{17}	=	204	69,15%	69,38%	—	—
H_{17}	=	17	5,76 »	5,90 »	—	—
N_3	=	42	14,24 »	—	14,45%	—
S	=	32	10,85 »	—	—	11,01%
		295	100,00%.			

Beide Körper, das Cumenylphenylthiouramidoxim und das Cumenylazosulfimcarboanilid entstehen fast immer neben einander und sind nur durch geteilte Krystallisation zu trennen.

Verhalten des Cumenylamidoxims gegen Schwefelkohlenstoff.

Es wurde Cumenylamidoxim in möglichst wenig heifsem absolutem Alkohol gelöst, zu der Lösung wurde Schwefelkohlenstoff in grofsem Überschufs zugesetzt und das Gemenge am Rückflufskühler im gelinden Sieden erhalten. Nach etwa einer Stunde teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, die obere ist dickflüssig und rotbraun gefärbt,

während die untere, hellgelbe, gröfstenteils aus Schwefelkohlenstoff besteht. Zugleich entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff; nach circa 18—20 Stunden unterbricht man die Operation. Der Alkohol und überschüssige Schwefelkohlenstoff werden auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand bildet eine braune zähe, syrupartige Masse, aus der sich beim Erkalten kleine Krystalle in geringer Menge ausscheiden. Dieselben wurden durch Waschen mit Alkohol von der zähen Flüssigkeit getrennt; sie bestanden zum gröfsten Teil aus Schwefel, das Übrige waren feine gelbe Nadeln. Letztere konnten trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nicht in einer solchen Menge erhalten werden, dafs eine Analyse und nähere Untersuchung möglich war. Wahrscheinlich lag hier das nach Analogie der von Crayen [1]) beobachteten Reaktion das dem Benzenyldithiocarbamidosulfimsauren Benzenylamidosulfim entsprechende Homologe der Cuminreihe vor.

Die alkoholische Lösung wurde mit Salzsäure versetzt; es entstand ein voluminöser, gelbrot gefärbter Niederschlag (a) Derselbe wurde abgesaugt. Das Filtrat hinterläfst beim Eindampfen einen braunen krystallinischen Rückstand (b). Der Niederschlag a besteht aus einem, dem Cumenylimidoximcarbonyl analog zusammengesetzten, schwefelhaltigen Körper, dem

Cumenylazosulfimcarbosulfhydrat.

$$C_6H_4\ C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\!= N \cdot S \diagdown \\ \diagdown\ \ N\ \ =\!\!\!\diagup \end{matrix} C \cdot S \cdot H \cdot$$

Dieser Körper wurde wiederholt mit Wasser gewaschen

---

[1]) Ber. d. d. ch. Ges. XIV, 385.

und aus verdünntem heifsem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei erhält man büschelförmig gruppierte, hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 163°.

Das Cumenylazosulfimcarbosulfhydrat ist saurer Natur; aus alkalischer Lösung wird es durch Säuren gefällt. Es löst sich in concentrierter Schwefelsäure und Benzol und wird aus der ersten Lösung durch Wasser, aus der zweiten durch Ligroin gefällt. Von Äther wird die Substanz schwer aufgenommen und in Wasser ist sie unlöslich.

Das Cumenylazosulfimcarbosulfhydrat bildet wohlcharakterisierte Metallsalze, von denen sich das Bleisalz und und das Kupfersalz durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Die Analyse ergab;

I. 0,2908 gr Substanz ergaben 0,5958 gr Kohlensäure und 0,1371 Wasser.

II. 0,2006 gr Substanz lieferten bei 754 mm Barometerstand und 16° Celsius 20,7 ccm Stickstoff.

III. 0,1812 gr Substanz lieferten 0,3579 gr Bariumsulfat.

Berechnet:				Gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{11}	=	132	55,93 %	55,88 %	—	—
H_{12}	=	12	5,09 »	5,23 »	—	—
N_2	=	28	11,86 »	—	11,99 %	—
S_2	=	64	27,12 »	—	—	27,15 %
		236	100,00 %.			

Der braune krystallinische Rückstand (b) besteht aus dem salzsauren Cumenylamidin. Dieses Salz konnte wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, zumal, da es sich als stark hygroskopisch erwies, nicht analysiert werden. Es gelang

jedoch die wässerige Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von wässeriger Pikrinsäure in ein schön krystallisierendes Pikrat überzuführen und auf diese Weise das Amidin zu identificieren.

Man erhält das pikrinsaure Amidin als gelben Niederschlag. Aus wenig verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper in zolllangen, netzartig verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 194°.

Dem Pikrat kommt folgende Formel zu:

$$C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH \cdot$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2037 gr Substanz ergaben 0,3685 gr Kohlensäure und 0,0805 gr Wasser.

II. 0,1595 gr Substanz lieferten bei 755,5 mm Barometerstand und 26,5° Celsius 26,2 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden:	
				I.	II.
C_{16}	=	192	49,10%	49,34%	—
H_{17}	=	17	4,35 »	4,39 »	—
N_5	=	70	17,91 »	—	18,20%
O_7	=	112	28,64 »	—	—
		391	100,00%.		

Cumenylazosulfimcarbodisulfid.



wird leicht gewonnen, wenn man Cumenylazosulfincarbosulfhydrat in abgerauchte Salpetersäure in der Kälte ein-

trägt und so lange schüttelt, bis keine roten Dämpfe mehr auftreten. Es wird alsdann durch Asbest filtrirt und das Oxydationsprodukt aus sehr viel heifsem Alkohol umkrystallisiert, aus dem das Cumenylazosulfincarbodisulfid in verfilzten Nädelchen, welche bei 140° schmelzen, ausfällt. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, und Alkohol. Von Benzol und Chloroform wird er leichter aufgenommen.

Die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

I. 0,2313 gr Substanz ergaben 0,4752 gr Kohlensäure und 0,1024 gr Wasser.

II. 0,1743 gr Substanz lieferten bei 751,5 mm Barometerstand und 19,5° Celsius 18,5 ccm Stickstoff.

III. 0,1647 gr Substanz lieferten 0,3264 gr Bariumsulfat.

		Berechnet:			Gefunden:	
				I.	II.	III.
C_{22}	=	264	56,17%	56,03%	—	—
H_{22}	=	22	4,68 »	4,92 »	—	—
N_4	=	56	11,92 »	—	12,08%	—
S_4	=	128	27,23 »	—	—	27,26%
		470	100,00%.			

Cumenylazosulfimcarbosulfobenzyläther.



Beim Digerieren äquimolekularer Mengen von Cumenylazosulfimcarbosulfhydrat, Natriumalkoholat und Benzylchlorid in absolut alkoholischer Lösung entsteht eine beim

Abdunsten des Alkohols zurückbleibende zähe, gelbe Masse, welche, mit Wasser gewaschen aus heifsem Alkohol in Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 92°. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löst sich aber leicht in Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Äther.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2549 gr Substanz ergaben 0,6178 gr Kohlensäure und 0,1283 gr Wasser.

II. 0,3045 gr Substanz lieferten bei 752 mm Barometerstand und 17,5° Celsius 22,8 ccm Stickstoff.

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.
C_{18}	=	216	66,26%	66,10%	—
H_{18}	=	18	5,52 »	5,59 »	—
N_2	=	28	8,59 »	—	8,61%
S_2	=	64	19,63 »	—	—
		326	100,00%.		

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist im Sommersemester 1891 im I. chemischen Universitäts-Laboratorium begonnen und ebendort Ende des Wintersemesters 1891/92 beendet worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Ferdinand Tiemann für das mir im reichsten Mafse erwiesene Wohlwollen und die vielfache Anregung und Unterstützung meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

Die Annahme der ältesten griechischen Philosophie, dafs es nur einen Grundstoff gebe, steht mit den Thatsachen der modernen Chemie nicht in Widerspruch.

II.

Die chemischen Strukturformeln reichen nicht aus zur Erklärung sämtlicher Fälle der Isomerie.

III.

Die Elektrolyte werden in die Ionen gespalten.

VITA.

Natus sum Robertus Seyberth Aquis Mattiacis anno MDCCCLXVIII die XVI. Iunii, patre Ludevico, matre Mellania e gente Wagner, quos adhuc vivos Deus benignus mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis litterarum elementis imbutus, puer novem annorum in gymnasium receptus sum. Quod cum per undecim annos frequentassem, in universitate Monacensi et Berolinensi studiis me dedi chemicis, physicis, botanicis, philosophicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum: de Baeyer, E. du Bois-Reymond, Engler, Friedheim, Gabriel, de Hofmann, Kundt, Lommel, Rammelsberg, Tiemann.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum Rammelsberg, de Hofmann et Tiemann interfui.

Quibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.